

상세보기

마이문서보기

마이문서보기

(54) New sulphonated polyol transesterification prods. - useful for leather-dubbing and waterproofing

■ (19) 국가 (Country) :	DE(GERMANY)
■ (11) 공개번호 (Publication Number) :	04240153 (1994.06.01 Bulletin 1994/22)
■ (13) 문현종류 (Kind of Document) :	A1 (DOCUMENT LAID OPEN (FIRST PUBLICATION)) Show Kind Codes
■ (21) 출원번호 (Application Number) :	199240153 (1992.11.30)
■ (75) 발명자 (Inventor) :	GRUBER BERT DR (DE) KLEIN JOHANN DR (DE)
■ (73) 출원인 (Assignee) :	HENKEL KGAA (DE)
■ (57) 요약 (Abstract) :	New sulphonated polyol transesterification prods. (I) are obtainable by (a) reacting polyhydroxy cpd. (II) with propylene oxide (PO); (b) transesterifying the propoxylate an unsatd. triglyceride (III) and (c) reacting the prod. with a sulphonating agent neutralising it. Also claimed are a process for preparing (I) as above and leather dubbing compsns. contg. sulphonated polyol transesterification prods.. Pref. (II) glycerol, di-dodecaglycerol, trimethylolpropane, pentaerythritol or sorbitol. Propoxylation is effected in the presence of a basic catalyst using 0.5–2 moles PO per mole (II). (II) has an iodine number of 50–150 and is esp. rapeseed, sunflower, olive, cottonseed, peanut, meadowfoam, coriander or linseed oil. Transesterification is effected at 260 deg.C. using 0.3–3 moles (III) per mole propoxylate. USE/ADVANTAGE – (I) are useful for dubbing and waterproofing leather. (I) have good hydrolytic stability, biodegradable and do not cause 'fatty spew' (white fatty marks on leather surface).
■ (51) 국제특허분류 (IPC 5판) :	C07C-309/62; C14C-009/00; A61K-007/48; A61K-007/50
■ EPO Class :	C07C-303/06; C07C-309/62; C14C-009/00; C14C-009/02
■ (30) 우선권번호 (Priority Number) :	DE 199240153 (1992.11.30)



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 42 40 153 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
C 07 C 309/62
C 14 C 9/00
// A61K 7/48,7/50

⑯ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:
Gruber, Bert, Dr., 5012 Bedburg, DE; Klein, Johann,
Dr., 4000 Düsseldorf, DE

⑯ Sulfierte Umesterungspolyole

⑯ Neue sulfierte Umesterungspolyole lassen sich herstellen,
indem man
a) Polyhydroxyverbindungen mit Propylenoxid umsetzt,
b) die resultierenden Propoxylate mit ungesättigten Triglyceriden
umestert und
c) die resultierenden Umesterungspolyole mit einem Sulfiermittel
umsetzt und anschließend neutralisiert.
Die Produkte weisen oberflächenaktive Eigenschaften auf
und eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Mitteln
für die Fettung und Hydrophobierung von Leder.

DE 42 40 153 A 1

DE 42 40 153 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft sulfierte Umesterungspolyole, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem man Polyolpropoxylate mit ungesättigten Triglyceriden umestert und die resultierenden Produkte anschließend sulfiert sowie die Verwendung der sulfierten Umesterungspolyole als Hilfsmittel in der Ledertechnik.

10 Stand der Technik

Neben den Gerbstoffen sind Fettungsmittel die wichtigsten Hilfsmittel, um den Charakter von Leder zu prägen. Die Wirkung der Fettungsmittel kommt durch eine faserisolierende Schmierung und durch eine Hydrophobierung zustande.

15 Durch Umhüllung der Lederfasern mit einem Fettfilm wird die gegenseitige Reibung verringert und demzufolge die Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit des Gewebes verbessert. Das hat positive Auswirkungen auf die Reißfestigkeit des Leders, denn in einem dehnbaren Werkstoff richten sich viele Fasern bei Zugbeanspruchung in der Zugrichtung aus und setzen dann dem Zerreissen einen größeren Widerstand entgegen als dieselben Fasern innerhalb eines spröden Werkstoffes. Durch die Hydrophobierung werden darüber hinaus gerbende Effekte erzielt, da sie mit einer Verdrängung von Wasser aus der Haut verbunden ist.

20 Als Lederfettungsmittel werden im allgemeinen pflanzliche und tierische Öle, Fette und Wachse eingesetzt, ferner die aus diesen Stoffen durch chemische Umwandlung gewonnenen Hydrolyse-, Sulfierungs-, Oxidations- und Härtungsprodukte und schließlich mineralische Fettungsmittel; im einzelnen:

25 — Die verseifbaren Fette und Öle sowie die natürlichen Wachse und Harze gehören zu den Estern. Unter Ölen und Fetten werden dabei vom Lederfachmann Ester aus Glycerin und Fettsäuren bezeichnet, die bei Raumtemperatur fest bzw. flüssig sind. Zur Lederfettung werden dabei aus der Gruppe der tierischen Fette insbesondere Trane, Fischöl, Rindertalg und Rinderklauenöl, aus der Gruppe der pflanzlichen Fette Rizinusöl, Rüböl und Leinöl herangezogen. In Wachsen und Harzen sind die Fettsäuren statt mit Glycerin mit höhermolekularen Alkoholen verestert. Beispiele für Wachse sind Bienenwachs, chinesisches Wachs, Caranubawachs, Montanwachs und Wolfett; zu den wichtigsten Harzen zählen Kolophonium, Juchtenöl und Schellack.

30 — Durch chemische Umwandlung pflanzlicher und tierischer Fette erhält man Produkte, die wasserlöslich sind und die darüber hinaus in unterschiedlichem Maße emulgierend auf wasserunlösliche Fettstoffe wirken. Bekannt sind etwa die sulfierten wasserlöslichen Öle verschiedenster Art, die durch Oxidation veränderten Trane, die als Dgras oder Moellon bezeichnet werden, ferner die Seifen, die bei der hydrolytischen Spaltung natürlicher Fette entstehen, gehärtete Fette sowie schließlich freie Fettsäuren wie Stearinsäure als Einbrennfette. Die meisten tierischen und pflanzlichen Fette weisen eine gewisse Affinität zur Ledersubstanz auf, die durch die Einführung oder Freilegung hydrophiler Gruppen noch beträchtlich gesteigert wird.

35 — Wichtig für die Lederherstellung sind weiter die mineralischen Fettungsmittel. Diese Kohlenwasserstoffe sind den natürlichen Fetten und Ölen in manchen Eigenschaften ähnlich, lassen sich jedoch nicht verseifen. Es handelt sich um Fraktionen der Erdöldestillation, die in flüssiger Form Mineralöl, in pastöser Form Vaseline und in fester Form Paraffin genannt werden.

40 45 In vielen Fällen bilden sich jedoch auf der Oberfläche der gegerbten und gefetteten Leder im Laufe der Zeit unerwünschte Flecken, die als "Fettausschläge" (fatty spew) bezeichnet werden. Fettausschläge entstehen vornehmlich auf chromgegerbten Ledern nach kürzerer oder längerer Lagerung als weißer, oft schleierartiger Belag, der nur einzelne Stellen oder auch die ganze Lederfläche bedeckt. Der Ausschlag ist auf ein Austreten von festen Fettstoffen aus dem Leder zurückzuführen. Er kann durch das an sich im Leder vorhandene Naturfett oder durch Fettstoffe verursacht sein, die erst im Zuge der Fettung der Leder einverleibt worden sind.

50 Zum Fetten von Leder benutzte Fettgemische neigen insbesondere dann zur Bildung von Ausschlag, wenn sie viel freie Fettsäuren enthalten. Freie Fettsäuren weisen im allgemeinen einen höheren Schmelzpunkt auf als ihre Glyceride. Die hydrolytische Spaltung von Fettstoffen bei der Lagerung des Leders erhöht entsprechend die Gefahr des Auftretens von Fettausschlägen.

55 Seifen und Lickerfette werden in Chromleder, besonders in nicht genügend entsäuertem Chromleder, unter Freisetzen von Fettsäuren gespalten. Sulfierte Öle und Fette weisen eine unterschiedlich starke Neigung zur Bildung von Fettausschlägen auf, die Ausschlagsneigung geht mit längerer Lebensdauer im allgemeinen zurück [vgl. J. Int. Soc. Leath. Trad. Chem. 379 (1952)].

60 Fettausschläge treten umso leichter auf, je mehr das Leder zur Ausschlagsbildung neigende Fettstoffe enthält. Für den Umfang und die Zusammensetzung des Ausschlags sind Menge, Zusammensetzung und Lage des im Leder vorhandenen Fettgemisches aus Naturfett und Lickerfett maßgebend. Locker strukturiertes Leder neigt weniger zur Ausschlagsbildung als Leder mit dichtem Fasergefüge. Fettausschläge werden bei niedrigen Temperaturen häufiger beobachtet als bei wärmeren Außentemperaturen.

65 Die kristallinen Fettausschläge entwickeln sich in den Haarlöchern und Drüsengängen, wobei zunächst kleine Kristalle in der Tiefe gebildet werden, die allmählich als größere Fettkristalle das ganze Haarloch ausfüllen, über die Lederoberfläche hinausquellen und zu einem dichten Kristallfilm verfilzen. Alle Fette, die Stearin- oder Palmitinderivate enthalten, können kristalline Fettausschläge verursachen, mit zunehmender Konzentration wird die Ausschlagsgefahr vergrößert [Lederotechn. Rundsch. 1 (1949)].

Insbesondere neigen die sogenannten Neutralfette, d. h. solche zur Lederfettung geeigneten Substanzen, die keine ionischen Gruppen im Molekül enthalten, z. B. Fette, Wachse und Kohlenwasserstoffe, zur Bildung von Fettausschlägen. Besonders kritisch sind dabei diejenigen Neutralfette, die Stearin- und/oder Palmitinderivate darstellen, wie etwa entsprechende Triglyceride oder die freien Fettsäuren.

Da im Zuge der Lederverarbeitung jedoch nach dem Gerben ohnehin als nahezu obligatorischer Arbeitsgang eine Fettung erforderlich ist, um die angestrebten Produkteigenschaften zu erreichen, ist es in der Praxis üblich geworden, mit speziellen synthetischen Fettungsmitteln zu arbeiten, deren Neigung zur Bildung von Fettausschlag gering ist.

Eine in dieser Hinsicht üblicherweise eingesetzte Klasse von Fettungsmitteln sind halogenierte Verbindungen wie Chlorkohlenwasserstoffe. Die steigenden ökologischen und toxikologischen Anforderungen an Mittel, die in die Umwelt gelangen, bzw. mit denen der Verbraucher in Berührung kommt, machen jedoch diese Substanzklasse zunehmend unattraktiv. Die Verwendung von Chlorparaffinen als Additive zu Fettlicker-Emulsionen, um die Ausschlagsbildung auf chromgegerbtem Schweineleder zu verhindern, beschreibt z. B. J. Golonka in Przegl. Skorzany 42(2), 35 (zitiert nach Chem. Abstracts 107(18) : 156865z).

Aus der Europäischen Patentschrift EP-B 0 247 509 (Stockhausen) sind Anlagerungsprodukte von Schwefelsäure bzw. Oleum an ungesättigte, alkoxylierte sowie gegebenenfalls epoxidierte Fette und Öle bekannt. Produkte dieser Art weisen jedoch in der Regel einen unvorteilhaft hohen Elektrolytgehalt auf, so daß die Gefahr besteht, daß die Salze auskristallisieren und die Qualität des behandelten Leders verschlechtern.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Methoden zur Verhinderung von Fettausschlag vermögen deshalb insgesamt nicht zu befriedigen.

Aus dem geschilderten Kontext heraus ist klar, daß die Lederindustrie einen ständigen Bedarf an Additiven bzw. Fettungsmitteln hat, die Fettausschlag auf wirksame Weise verhüten und um dadurch die Palette der handelsüblichen Produkte zu ergänzen und flexibel auf die sich ändernden Anforderungen des Marktes reagieren zu können. Insbesondere besteht ein Bedarf an ökologisch bzw. toxikologisch unbedenklichen Additiven und Fettungsmitteln, die bei ihrer Anwendung nicht zu einer unerwünschten Bildung eines Fettausschlags führen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind sulfierte Umesterungspolyole, die man dadurch erhält, daß man

- a) Polyhydroxyverbindungen mit Propylenoxid umsetzt,
- b) die resultierenden Propoxylate mit ungesättigten Triglyceriden umestert und
- c) die resultierenden Umesterungspolyole mit einem Sulfiermittel umsetzt und anschließend neutralisiert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Sulfierprodukte Leder eine angenehme Geschmeidigkeit und eine Resistenz gegen Feuchtigkeit verleihen. Wenngleich Verbindungen mit Esterstruktur gegenüber Säurespuren nie vollständig resistent sein können, zeigen doch die erfindungsgemäßen Produkte eine überraschend hohe Hydrolysebeständigkeit; die bei ihrer Spaltung anfallenden substituierten Fettsäuren weisen darüber hinaus niedrige Stockpunkte und somit eine geringe Tendenz zur Kristallbildung auf. Bei der Verwendung der sulfierten Umesterungspolyole zur Lederfettung wird daher keine Bildung von Fettausschlägen auf der Lederoberfläche beobachtet. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß die Produkte einen geringen Elektrolytgehalt aufweisen und zudem leicht biologisch abbaubar sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung sulfierter Umesterungspolyole, bei dem man

- a) Polyhydroxyverbindungen mit Propylenoxid umsetzt,
- b) die resultierenden Propoxylate mit ungesättigten Triglyceriden umestert und
- c) die resultierenden Umesterungspolyole mit einem Sulfiermittel umsetzt und anschließend neutralisiert.

Propoxylierung

Unter Polyhydroxyverbindungen sind Stoffe zu verstehen, die mindestens drei Hydroxylgruppen aufweisen. Typische Beispiele hierfür sind Glycerin, Diglycerin, Oligoglycerin mit einem durchschnittlichen Kondensationsgrad von 3 bis 10, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit. Bei allen genannten Verbindungen handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten und im Handel bezogen werden können. Bevorzugt ist der Einsatz von Glycerin.

Die Umsetzung der Polyhydroxyverbindungen mit dem Propylenoxid kann in an sich bekannter Weise erfolgen, indem man die Reaktionspartner in einem Druckgefäß bei Temperaturen von 100 bis 180°C und einem autogenen Druck von 1 bis 5 bar zur Reaktion bringt. Vorzugsweise werden die Polyhydroxyverbindungen und das Propylenoxid im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2, insbesondere 1 : 0,95 bis 1 : 1,1 eingesetzt. Die Propoxylierung erfolgt dabei wie üblich in Gegenwart von 0,01 bis 5, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% – bezogen auf die Ausgangsstoffe – eines basischen Katalysators. Typische Beispiele hierfür sind Alkali- und Erdalkalioxide, -hydroxide, -ethercarbonsäuresalze sowie Schichtverbindungen wie calcinierter bzw. hydrophobierter Hydrotalcit. Vorzugsweise wird die Propoxylierung in Gegenwart von Lithiumhydroxid durchgeführt. Nach Abschluß der Propoxylierung verbleibt der basische Katalysator im Produkt ohne neutralisiert zu werden, da es seine Aufgabe ist, auch den zweiten Reaktionsschritt zu katalysieren.

Umesterung

Für die Umesterung kommen ungesättigte Triglyceride in Betracht, die natürlicher oder synthetischer Herkunft sein können. Vorzugsweise werden raffinierte Fette und Öle, also native Rohstoffe eingesetzt, von denen exemplarisch Rüböl alter und neuer Züchtung, Sonnenblumenöl alter und neuer Züchtung, Olivenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Meadowfoamöl, Korianderöl und Leinöl genannt werden sollen. Vorzugsweise werden solche ungesättigten Triglyceride eingesetzt, die eine Iodzahl von 50 bis 150, insbesondere 85 bis 115 aufweisen. Natur- bzw. herstellungsbedingt können diese Triglyceride auch einen Anteil an Partialglyceriden aufweisen, sofern dieser 50, vorzugsweise 20 Gew.-% nicht übersteigt. Die ungesättigten Triglyceride und die Polyolpropoxylate können im molaren Verhältnis von 3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 eingesetzt werden.

Die Umesterung als solche kann ebenfalls in an sich bekannter Weise erfolgen, wobei die Reaktion — wie bereits ausgeführt — durch den im Produkt verbliebenen Propoxyierungskatalysator erfolgt. Die Zudosierung eines eigenen Umesterungskatalysators, wie beispielsweise Kaliumhydroxid oder Zinkacetat, kann somit erfolgen, ist jedoch in der Regel nicht erforderlich. Vorzugsweise wird die Umesterung bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 260, insbesondere 220 bis 240°C durchgeführt; die Reaktionszeit kann 1 bis 12, insbesondere 5 bis 8 h betragen.

Sulfierung

Die Sulfierung der Umesterungspolyole kann in der für Fettsäureniedrigalkylester bekannten Weise [J. Falbe (ed.), "Surfactants in consumer products", Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1987, S. 61] erfolgen, wobei Reaktoren, die nach dem Fallfilmprinzip arbeiten, bevorzugt sind. Als Sulfiermittel kommen Chlorsulfonsäure und insbesondere gasförmiges Schwefeltrioxid in Betracht. Letzteres wird üblicherweise mit einem inertem Gas, vorzugsweise Luft oder Stickstoff verdünnt und in Form eines Gasgemisches, welches das Sulfieragens in einer Konzentration von 1 bis 8, insbesondere 2 bis 5 Vol.-% enthält, eingesetzt.

Das molare Einsatzverhältnis von Umesterungspolyolen zu Sulfiermittel kann 1 : 0,5 bis 1 : 2,5 und vorzugsweise 1 : 0,95 bis 1 : 2,0 — bezogen auf die Hydroxylzahl der Umesterungspolyole betragen. Üblicherweise wird die Sulfierung bei Temperaturen von 30 bis 98°C durchgeführt. Im Hinblick auf die Viskosität der Einsatzstoffe einerseits und die Farbqualität der resultierenden Sulfierungsprodukte andererseits, hat es sich als optimal erwiesen, die Reaktion in einem Temperaturbereich von 40 bis 90°C durchzuführen.

Die bei der Sulfierung anfallenden sauren Sulfierprodukte werden in wäßrige Basen eingerührt, neutralisiert und auf einen pH-Wert von 6,5 bis 8,5 eingestellt. Als Basen für die Neutralisation kommen Alkalimetallhydroxide wie Natrium-, Kalium- und Lithiumhydroxid, Erdalkalimetallocide und -hydroxide wie Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Calciumoxid und Calciumhydroxid, Ammoniak, Mono-, Di- und Tri-C₂-4-Alkanolamine, beispielsweise Mono-, Di- und Triethanolamin sowie primäre, sekundäre oder tertiäre C₁-4-Alkylamine in Betracht. Die Neutralisationsbasen gelangen dabei vorzugsweise in Form 5 bis 55gew.-%iger wäßriger Lösungen zum Einsatz, wobei 5 bis 25gew.-%ige wäßrige Natriumhydroxidlösungen bevorzugt sind.

Im Verlauf der Sulfierung werden die in der Umesterung erhaltenen Polyolpolypropylenglycolether-partialglyceride, die über freie Hydroxylgruppen verfügen, sulfatiert. Gleichzeitig kann es auch zu einer Anlagerung von Schwefeltrioxid an die Doppelbindung der ungesättigten Fettsäurekomponenten kommen. Demzufolge stellen die sulfuierten Umesterungspolyole komplexe anionische Tenside mit Sulfat- und Sulfonatstruktur dar.

Die sulfuierten Umesterungspolyole können nach der Neutralisation in an sich bekannter Weise durch Zusatz von Wasserstoffperoxid- oder Natriumhypochloritlösung gebleicht werden. Dabei werden, bezogen auf den Feststoffgehalt in der Lösung der Sulfierungsprodukte, 0,2 bis 2 Gew.-% Wasserstoffperoxid, berechnet als 100%ige Substanz, oder entsprechende Mengen Natriumhypochlorit eingesetzt. Der pH-Wert der Lösungen kann unter Verwendung geeigneter Puffermittel, z. B. mit Natriumphosphat oder Citronensäure konstant gehalten werden. Zur Stabilisierung gegen Bakterienbefall empfiehlt sich ferner eine Konservierung, z. B. mit Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat, Sorbinsäure oder anderen bekannten Konservierungsstoffen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die sulfuierten Umesterungspolyole verleihen Leder eine angenehme Geschmeidigkeit und eine Resistenz gegenüber Feuchtigkeit. Sie neigen nicht zur Bildung von Fettausschlägen und sind leicht biologisch abbaubar.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher Lederfettungsmittel, insbesondere für chromgegerbtes Leder, die einen Gehalt der erfindungsgemäßen sulfuierten Umesterungspolyole von 1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% aufweisen können. Neben den erfindungsgemäßen Stoffen können diese Fettungsmittel weitere übliche Zusatzstoffe, wie beispielsweise Fettsäureester und Dialkylether aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung der erfindungsgemäßen sulfuierten Umesterungspolyole zur Herstellung von Lederfettungsmitteln, in denen sie in Mengen von 1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

65

Beispiel 1

Herstellung des Glycerinpropoxylats

DE 42 40 153 A1

In einem 4-l-Stahlautoklaven wurden 2400 g (26 mol) Glycerin vorgelegt, mit 1,5 g Lithiumhydroxid versetzt und auf 80°C erhitzt. Durch 5maliges Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wurden anhaftende Wasserspuren entfernt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 150°C erhitzt und 1500 g (26 mol) Propylenoxid portionsweise zudosiert, so daß der Druck im Reaktor einen Wert von 5 bar nicht überstieg. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 3 h) wurde auf 80 bis 100°C abgekühlt und zur Entfernung von Spuren nichtumgesetzten Propylenoxids ca. 15 min evakuiert. Es wurden ca. 2900 g Glycerinpropoxylat in Form einer klaren, farblosen Flüssigkeit erhalten, die eine Hydroxylzahl von 1200 aufwies.

5

Beispiel 2

Herstellung des Umesterungspolyols A

10

498 g (3,3 mol) des lithiumhydroxid-haltigen Glycerinpropoxylates aus Beispiel 1 und 2400 g (2,7 mol) Rüböl neuer Züchtung (Ölsäuregehalt > 80 Gew.-%) wurden unter Röhren bei 240°C über einen Zeitraum von 6 h einer Umesterung unterworfen. Es wurden ca. 2890 g einer klaren, leicht gelb gefärbten Flüssigkeit erhalten, die die folgenden Kennzahlen aufwies:

15

Hydroxylzahl: 191

Verseifungszahl: 155

Säurezahl: 0,4

Beispiel 3

Herstellung des Umesterungspolyols B

20

498 g (3,3 mol) des lithiumhydroxid-haltigen Glycerinpropoxylates aus Beispiel 1 und 4000 g (4,5 mol) Rüböl neuer Züchtung (Ölsäuregehalt > 80 Gew.-%) wurden unter Röhren bei 240°C über einen Zeitraum von 6 h einer Umesterung unterworfen. Es wurden ca. 4480 g einer klaren, leicht gelb gefärbten Flüssigkeit erhalten, die die folgenden Kennzahlen aufwies:

25

Hydroxylzahl: 121

Verseifungszahl: 169

Säurezahl: 0,5

30

Beispiele 4 bis 9

Herstellung der sulfonierten Umesterungspolyole

35

In einem 1-l-Sulfierreaktor mit Mantelkühlung und Gaseinleitungsrohr wurden 0,5 bzw. 1 mol Umesterungspolyol A bzw. B bei Temperaturen von 30 bis 90°C mit 0,5 bis 2,2 mol Schwefeltrioxid umgesetzt. Das SO₃ wurde durch Erhitzen aus einer entsprechenden Menge 65 Gew.-%igen Oleums ausgetrieben, mit Stickstoff auf eine Konzentration von 5 Vol.-% verdünnt und innerhalb von 50 min in das Ausgangsprodukt eingeleitet. Anschließend wurde das rohe Sulfierprodukt mit wäßriger 25gew.-%iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe von wäßriger Salzsäure auf 7,5 eingestellt und die Lösungen durch Zusatz von 1 Gew.-% Citronensäure gepuffert und konserviert. Die Reaktionsbedingungen sowie die Kenndaten der Produkte sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

40

Der Aniontensidgehalt (WAS) sowie die unsulfurierten Anteile (US) wurden nach den DGF-Einheitsmethoden, Stuttgart 1950—1984, H-III-10 und G-II-6b, ermittelt. Der Sulfatgehalt wurde als Natriumsulfat berechnet, die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte nach der Fischer-Methode.

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Herstellung der sulfonierten Umesterungspolyole Prozentangaben als Gew.-%

Bsp.	Polyol	T °C	E:SO ₃	WAS %	US %	SO ₄ ²⁻ %	H ₂ O %
4	A	40	1:1,0	11,6	10,4	0,8	72,0
5	A	80	1:1,0	11,1	10,8	2,2	66,2
6	A	90	1:2,0	14,0	7,1	5,0	67,2
7	B	40	1:1,0	13,4	13,8	1,0	73,5
8	B	80	1:1,0	14,5	7,6	0,9	71,4
9	B	80	1:2,0	16,7	7,8	1,7	73,9

Legende: T = Temperatur

E:SO₃ = Molares Verhältnis Edukt : SO₃ bezogen auf
Hydroxylzahl

Patentansprüche

1. Sulfierte Umesterungspolyole, dadurch erhältlich, daß man
 - a) Polyhydroxyverbindungen mit Propylenoxid umsetzt,
 - b) die resultierenden Propoxylate mit ungesättigten Triglyceriden umestert und
 - c) die resultierenden Umesterungspolyole mit einem Sulfiermittel umsetzt und anschließend neutralisiert.
2. Verfahren zur Herstellung sulfierter Umesterungspolyole, bei dem man
 - a) Polyhydroxyverbindungen mit Propylenoxid umsetzt,
 - b) die resultierenden Propoxylate mit ungesättigten Triglyceriden umestert und
 - c) die resultierenden Umesterungspolyole mit einem Sulfiermittel umsetzt und anschließend neutralisiert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyhydroxyverbindungen einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Glycerin, Diglycerin, Oligoglycerine mit einem durchschnittlichen Eigenkondensationsgrad von 3 bis 10, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit gebildet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyhydroxyverbindungen und das Propylenoxid im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Propoxylierung in Gegenwart basischer Katalysatoren durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ungesättigte Triglyceride einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Rüböl alter und neuer Züchtung, Sonnenblumenöl alter und neuer Züchtung, Olivenöl, Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Meadowfoamöl, Korianderöl und Leinöl gebildet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ungesättigte Triglyceride einsetzt, die eine Iodzahl von 50 bis 150 aufweisen.
8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesättigten Triglyceride und die Polyolpropoxylate im molaren Verhältnis von 3 : 1 bis 1 : 3 einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umesterung bei Temperaturen von 200 bis 260°C durchführt.
10. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfierung in einem kontinuierlichen Reaktor durchführt, der nach dem Fallfilmprinzip arbeitet.
11. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Sulfiermittel gasförmiges Schwefeltrioxid oder Chlorsulfinsäure einsetzt.
12. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umesterungspolyole und das Sulfiermittel im molaren Verhältnis 1 : 0,95 bis 1 : 2,5 — bezogen auf die Hydroxylzahl der Polyole — einsetzt.
13. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfierung bei Temperaturen von 30 bis 98°C durchführt.

DE 42 40 153 A1

14. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Neutralisation mit 5 bis 55gew.-%igen wäßrigen Basen aus der von Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetalloxiden und -hydroxiden, Ammoniak, Mono-, Di- und Tri-C₂-4-Alkanolaminen sowie primären, sekundären und tertiären C₁-4-Alky-laminen gebildeten Gruppe durchführt.

5

15. Lederfettungsmittel mit einem Gehalt an sulfierten Umesterungspolyolen.

16. Verwendung von sulfierten Umesterungspolyolen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Mitteln zur Fettung und Hydrophobierung von Ledern.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -